



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(10) DE 42 10 396 A 1

(51) Int. Cl. 5:

G 01 N 27/417

G 01 N 33/497

C 23 C 14/08

C 23 C 14/34

C 04 B 35/10

B 41 M 1/34

C 04 B 41/87

A 61 B 5/083

(71) Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

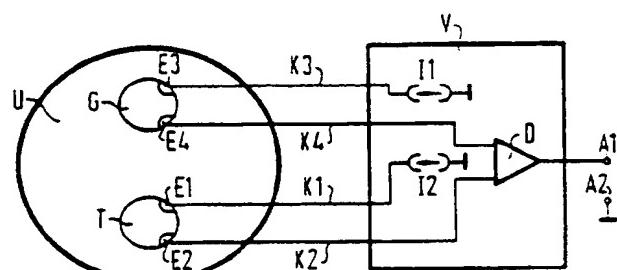
Gerblinger, Josef, Dipl.-Phys., 8900 Augsburg, DE;  
Meixner, Hans, Dipl.-Phys., 8013 Haar, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Anordnung zur Bestimmung eines Gaspartialdruckes eines Bestimmungsgases in einem Gasgemisch

(57) Verschärfte umweltpolitische Rahmenbedingungen bedingen einen immer breiteren Einsatzbereich von Sensoren, die zur Detektion von Verbrennungsprodukten geeignet sind. Diese Sensoren werden dazu benutzt, Verbrennungsprozesse zu optimieren, um die Schadstoffemissionen zu minimieren.

Mit der Erfindung wird eine Anordnung beschrieben, die aus einem ersten und zweiten Gassensor, welche aus einem resistiven Material, z. B. einem Metalloxid wie SrTiO<sub>3</sub> bestehen, die dazu geeignet sind Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen zu detektieren. Der besondere Vorteil bei der erfindungsgemäßen Anordnung besteht darin, daß der zweite Gassensor durch ein gasdichtes Gehäuse vom Gasgemisch abgetrennt wird und so keine Abhängigkeit seines Leitfähigkeitsverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches aufweist. Er weist aber exakt dieselbe Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitsverhaltens wie der erste Gassensor auf. So kann man auf - in bezug auf ihr Isolationsverhalten - nicht so zuverlässige Nitrid-Passivierungen des Sensors verzichten.



DE 42 10 396 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.93 308 040/56

7/53

## Beschreibung

Die steigenden Umweltbelastungen (z. B. Treibhaus-  
effekt) durch Verbrennungsprodukte (z. B. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>x</sub> oder NO<sub>x</sub>) haben in den letzten Jahren zu einer  
immer stärker werdenden Forderung nach einer Reduzierung der Schadstoffemissionen bei Verbrennungs-  
prozessen aller Art geführt.

Aus der Notwendigkeit heraus, die Verbrennungs-  
prozesse zu optimieren, erwächst die Forderung nach  
Sensoren, die die Verbrennungsprodukte dieser Prozes-  
se mit hinreichender Schnelligkeit und Genauigkeit de-  
tektieren können. Im besonderen Maße besteht die Not-  
wendigkeit, Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen  
zu detektieren, um so bei Verbrennungsprozessen stö-  
chiometrische Gemische einzustellen oder Einhalten zu  
können. Besonders schadstoffintensive, häufige Ver-  
brennungsprozesse treten beim Betrieb von Verbren-  
nungsmotoren auf: In Kraftfahrzeugen z. B. werden zur  
Detektion von Sauerstoffpartialdrücken Ytrium-stabi-  
sierte Zirkonoxid ZrO<sub>2</sub> Sensoren verwendet. Diese be-  
nötigen für ihren Betrieb ein Sauerstoff Referenzvolu-  
men, welches die Miniaturisierung der Sonden be-  
grenzt/1.

Im Unterschied zu diesen potentiometrischen Sonden  
können auch resistive Sauerstoffsensoren eingesetzt  
werden. Bei diesen Sonden ändert sich die Leitfähigkeit  
des sensitiven Materials entsprechend dem Sauerstoff-  
partialdruck der Umgebung des Sensors/2/. Bei genü-  
gend hohen Temperaturen stellt sich ein Gleichgewicht  
zwischen den im Metalloxidgitter, das für die Sensoren  
Verwendung findet, vorhandenen Sauerstoffleerstellen  
und den Gasmolekülen der Umgebung ein. Wird z. B.  
das Angebot von Sauerstoffmolekülen an der Oberflä-  
che des sensitiven Materials verringert, so diffundieren  
Sauerstoffionen aus dem Metalloxidgitter an die Ober-  
fläche, verbinden sich zu Sauerstoffmolekülen und ver-  
lassen schließlich das Gitter.

Dieser Vorgang dauert so lange, bis sich ein chemi-  
sches Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der  
Sauerstoffionen im Gitter und den Sauerstoffmolekülen  
der Umgebung einstellt. Beim Verlassen der Gitterplät-  
ze bleiben Gitterelektronen zurück, die zu einem An-  
stieg der Elektronenleitung führen. Bei einem Anwachsen  
der Konzentration von Sauerstoffmolekülen in der  
Sensorumgebung nimmt das sensitive Material Sauer-  
stoffionen auf. In diesem Fall verringert sich die zur  
elektrischen Leitfähigkeit beitragende Anzahl von Elek-  
tronen. Da die geschilderten Vorgänge reversibel sind,  
kann jedem Sauerstoffpartialdruck der Sensorumge-  
bung eine bestimmte Leitfähigkeit des sensitiven Mate-  
rials zugeordnet werden/3/. Resistive Sauerstoffsensoren  
benötigen im Gegensatz zu potentiometrischen Sauer-  
stoffsensoren keine Referenzatmosphäre. Es steht einer  
Miniaturisierung dieser Sensoren also nichts im Wege/  
4/.

Bisher werden vor allem Titanoxid TiO<sub>2</sub> und Zinnoxid  
SnO<sub>2</sub> als Sensormaterialien für resistive Sauerstoffsensoren  
verwendet /5,6/. Beide Materialien weisen aber  
eine Reihe von Nachteilen auf, die den gewünschten  
Einsatz im Abgaskontrollsystem eines Kraftfahrzeugs nicht er-  
lauben. So sind Sensoren aus SnO<sub>2</sub> nur bis Temperaturen von maximal 500°C sinnvoll einsetzbar und besitzen in diesem Temperaturbereich zusätzlich in erhöhtem  
Maße Querempfindlichkeiten gegenüber CO, HC und H<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> Sensoren sind für den gewünschten Anwen-  
dungsfall ebenfalls nicht geeignet, da dieses Material  
nur bis maximal 950°C einsetzbar ist.

Wie aus der älteren europäischen Anmeldung  
91 16 728.6 "Abgassensor in Planartechnologie zur Re-  
gelung der Kfz-Motoren" hervorgeht, kann man zur  
Kompensation von Temperatureffekten mehrere sol-  
cher Gassensoren, die dort als Metalloxid-Meßwider-  
stände bezeichnet werden, in Form von Widerstands-  
Meßbrücken zusammenschalten, um ein dem Partial-  
druck eines Gasgemisches proportionales Auswertesi-  
gnal zu erhalten. Dort wird ein Teil dieser Gassensoren  
mit Siliziumnitrid passiviert, d. h. ihre Leitfähigkeit än-  
dert sich unabhängig von im Gasgemisch vorhandenen  
Sauerstoffpartialdruck nur noch in Abhängigkeit der  
Temperatur. Im allgemeinen werden diese Sensoren be-  
heizt und auf einem Temperaturniveau gehalten, das  
über der Temperatur des Gasgemisches liegt, in wel-  
chen der Gaspartialdruck bestimmt werden soll.

Die dieser Erfindung zugrundeliegende Aufgabe be-  
steht darin, eine weitere Anordnung anzugeben, mit der  
Partialdrücke von Gasen in Gasgemischen bestimmt  
werden können.

Diese Aufgabe wird gemäß den Merkmalen des Pa-  
tentanspruchs 1 gelöst.

Alle übrigen Weiterbildungen der Erfindung ergeben  
sich aus den Unteransprüchen.

Ein besonderer Vorteil der erfundungsgemäßen An-  
ordnung besteht darin, daß der zweite Gassensor aus  
demselben Material besteht wie der erste Gassensor  
und durch eine geeignete Maßnahme vom Sauerstoff-  
partialdruck des Gasgemisches unabhängig gemacht  
worden ist. Es ist durch diese Maßnahme sichergestellt,  
daß dieser zweite Gassensor dasselbe temperaturab-  
hängige Leitfähigkeitsverhalten aufweist wie der erste  
Gassensor. Somit kann mit großer Genauigkeit aus den  
beiden Signalen, die an den Gassensoren gemessen wer-  
den können, ein Auswertesignal ermittelt werden, das  
dem Gaspartialdruck des zu bestimmenden Gases aus  
dem Gasgemisch proportional ist.

Besonders vorteilhaft bei der erfundungsgemäßen An-  
ordnung ist es auch, daß mit ihr Sauerstoffpartialdrücke  
bestimmt werden können, denen eine große Rolle bei  
Verbrennungsprozessen zukommt.

Weiterhin vorteilhaft ist es, Sensoren aus Metalloxidi-  
den einzusetzen, da es viele Metalloxide gibt, die Sauer-  
stoff interstitiell gelöst enthalten und somit als Sensor-  
material in Frage kommen.

Besonders günstig beim Einsatz in der erfundungsgemäßen  
Anordnung ist die Anbringung eines gasdichten  
Gehäuses als Konstanthaltemittel, da es eine einfache  
konstruktive und geeignete Maßnahme darstellt,  
um den Gaspartialdruck über dem zweiten Gassensor T  
konstant zu halten.

Besonders geeignet für den Einsatz als Sensormate-  
rialien in der erfundungsgemäßen Anordnung sind  
SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, oder CeO<sub>2</sub>, da sie aufgrund ihrer Materi-  
aleigenschaften ein besonders günstiges Detektionsver-  
halten für Sauerstoffpartialdrücke aufweisen.

Weiterhin vorteilhaft bei der erfundungsgemäßen An-  
ordnung ist es beide Gassensoren auf einem Substrat  
aufzubringen, um die Abmessung der Anordnung zu  
verkleinern.

Günstig ist auch der Einsatz des Sputterverfahrens  
zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf das Substrat,  
da damit das Meßverhalten der beiden Gassensoren ge-  
nau eingestellt werden kann.

Vorteilhaft ist auch die Anwendung des Siebdruck-  
verfahrens zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf  
das Substrat, da es für die Massenproduktion besonders  
geeignet ist.

Vorteilhaft ist es, in der erfindungsgemäßen Anordnung ein Substrat aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu verwenden, da es in bezug auf seine Temperatureigenschaften besonders für den Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet ist.

Besonders günstig ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Anordnung zur Durchführung eines Verfahrens welches die Atemfunktion von Lebewesen überwacht, da die Ansprechzeiten der verwendeten Sensoren kurz sind und sie genaue Sauerstoffpartialdruckmessungen erlauben.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Anordnung durch Figuren näher erläutert.

**Fig. 1** zeigt ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Anordnung.

**Fig. 2** zeigt ein Beispiel eines Sensoraufbaus der erfindungsgemäßen Anordnung.

In **Fig. 3** ist die Leitfähigkeit der Sensoren in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

In **Fig. 1** ist ein Beispiel der erfindungsgemäßen Anordnung dargestellt. Sie zeigt ein Gasgemisch U, einen ersten Gassensor G und einen zweiten Gassensor T. Der erste Gassensor G weist Anschlüsse E3 und E4 auf. Der zweite Gassensor T weist Anschlüsse E1 und E2 auf. Am ersten Gassensor kann ein Signal S1 gemessen werden und am zweiten Gassensor wird in Abhängigkeit der Temperatur ein Signal S2 gemessen.

Über elektrisch leitende Verbindungsleitungen K1 bis K4 die gleich numeriert sind wie die Anschlüsse E, mit denen sie verbunden sind, sind der erste Gassensor G und der zweite Gassensor T mit einer nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V verbunden. In der nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V befinden sich eine Konstantstromquelle I1, die beispielsweise einen Strom von 100 Mikroampere liefert. Diese Konstantstromquelle I1 versorgt den ersten Gassensor G mit einem Konstantstrom. Bei einer Widerstandsänderung des ersten Gassensors findet an ihm ein Spannungsabfall statt. Eine zweite Konstantstromquelle I2 innerhalb der Verarbeitungseinheit V, ist mit dem zweiten Gassensor verbunden, der ein nur von der Temperatur abhängiges Signal liefert. Im Falle einer Widerstandsänderung am zweiten Gassensor T findet dort ein Spannungsabfall statt. Diese beiden Spannungsabfälle, die an dem ersten Gassensor und an dem zweiten Gassensor stattfinden, werden einem Differenzverstärker D zugeführt, dieser subtrahiert diese beiden Spannungsabfälle und liefert an den Ausgängen A1 und A2 ein dem Partialdruck eines Gases innerhalb des Gasgemisches proportionales Ausgangssignal. Hier wird der Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Der Differenzverstärker D kann beispielsweise aus einem Operationsverstärker aufgebaut sein. Dieser Operationsverstärker ist beispielsweise beschaltet wie es in U. Tietze, CH. Schenk, "Halbleiterschaltungstechnik" (9. Auflage) unter Subtrahierer beschrieben ist.

Die Widerstandsänderung des ersten Gassensors, bzw. die Leitfähigkeitsänderung des ersten Gassensors unter Einfluß von Sauerstoffpartialdruckänderungen des Gasgemisches U läßt sich wie folgt erklären: Im Falle einer Partialdruckzunahme des Sauerstoffes versuchen Sauerstoffmoleküle in das Gitter, aus dem der erste Gassensor aufgebaut ist, einzudringen. Sie spalten sich zu Ionen auf und diffundieren in das Gitter ein. Im Gitter binden diese Sauerstoffionen Elektronen an sich und das Gitter verarmt so langsam an Elektronen. Die Leitfähigkeit nimmt ab. Das heißt der Widerstand wird größer. Mit zunehmender Eindiffusion in das Gitter wird ein anderer Leitungseffekt dominierend. Die De-

fektelektronenleitung, d. h. Löcherleitung. Die Leitfähigkeit des ersten Gassensors G nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt wieder ab. Diese beschriebenen Vorgänge sind reversibel. Falls also eine Partialdruckabnahme im Gasgemisch U stattfindet, so diffundieren die Sauerstoffionen wieder aus dem Gitter des ersten Gassensors heraus und bilden Sauerstoffmoleküle. Dabei hinterlassen sie im Gitter die Elektronen, die sie vorher an sich gebunden hatten und die Leitfähigkeit des Sensorsmaterials nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt ab. Diese Änderungen können mit der Verarbeitungseinheit V festgestellt werden und führen zu einer Änderung im Ausgangssignal, daß an den Anschlüssen A1 und A2 abgegeben wird.

**Fig. 2** zeigt die erfindungsgemäße Anordnung am Beispiel eines Sensoraufbaus. Es sind dargestellt Elektroden E1 bis E4 und ein Substrat S, ein zweiter Gassensor T und ein erster Gassensor G sowie ein gasdichtes Gehäuse A. Die Gassensoren können beispielsweise aus  $\text{SrTiO}_3$  oder  $\text{Ti}_2$ , oder  $\text{CeO}_2$  ausgeführt sein. Die einzelnen Bestandteile der erfindungsgemäßen Anordnung können beispielsweise durch Sputtern oder Siebdruck aufgebracht sein. An den Elektroden E1 und E2 kann analog zur **Fig. 1** das Signal S2 abgegriffen werden. An den Elektroden E3 und E4 kann wie in **Fig. 1** am ersten Gassensor G das Signal S1 gemessen werden. Als Substrat in diesem Aufbau dient beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wie man besonders vorteilhaft aus **Fig. 2** erkennen kann, ist für den zweiten Gassensor T als Abschirmungsmaßnahme vom Gasgemisch nur das gasdichte Gehäuse erforderlich. Dadurch wird erreicht, daß der zweite Gassensor nicht auf Partialdruckänderungen reagiert und somit seine Leitfähigkeit nur in Abhängigkeit der Temperatur und nicht in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ändert. Unsicherheiten, wie sie bei der Passivierung mit Nitridverbindungen auftreten können, kommen nicht vor.

In **Fig. 3** ist die Leitfähigkeit und der Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es werden dargestellt das Leitfähigkeitsverhalten des ersten Gassensors  $\sigma_G$  und des zweiten Gassensors  $\sigma_T$  bei zwei verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ . Auf der horizontalen Achse ist der Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks des Gasgemisches U aufgetragen und auf der vertikalen Achse der Logarithmus der Leitfähigkeit  $\sigma$ . In diesem Fall ist  $T_1$  größer als  $T_2$  und wie man erkennen kann, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Bei der Temperatur  $T_2$  weist die Leitfähigkeit des zweiten Gassensors T keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Das sieht man daran, daß  $\sigma_T(T_2)$  über den gesamten Druckbereich konstant bleibt. Deutlich ist erkennbar, daß der erste Gassensor G eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Dies erkennt man aus dem Verlauf der Geraden  $\sigma_G(T_2)$ . Auch bei der Temperatur  $T_1$  kann man erkennen, daß der zweite Gassensor T keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Dies ergibt sich aus der Geraden  $\sigma_T(T_1)$ . Sie verläuft über den gesamten Druckbereich konstant. Der erste Gassensor weist auch bei der höheren Temperatur  $T_1$  eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches U auf, wie man dies am Verlauf der Geraden  $\sigma_G(T_1)$  erkennen kann. Weiterhin ist zu bemerken, daß sich die Partialdruckabhängigkeit des ersten Gassensors G bei der höheren Temperatur  $T_1$  durch eine Parallelverschiebung der Gerade bei der niederen Temperatur  $T_2$  ableiten läßt. Ebenso gilt dies für die Abhängigkeit des zweiten Gassensors bei  $T_1$  und  $T_2$ . Die läßt sich auch

durch Parallelverschiebung ineinander überführen. Deutlich kann man erkennen, daß der Betragsunterschied  $\Delta \sigma$  bei einem Umgebungsdruck P1 bei den Temperaturniveaus T1 und T2 gleichbleibt. Diese Bedingung ist besonders wichtig für die erfundungsgemäße Anordnung, da nur so direkt der Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches ermittelt werden kann, und die Temperaturabhängigkeit durch die Differenzbildung zwischen dem Signal des zweiten Gassensors und dem Signal des ersten Gassensors bei beliebigen Temperaturen herausfällt.

## Literaturliste:

- /1/ Velasco, G. und Pribat, D.: Microionic Gas Sensors for Pollution and Energy Controllin the Consumer Market, Proc. 2. Int.Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux (1986), S. 79—94,  
 /2/ Kofstad, P.: Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides Wiley + Sons, New York, Reprint Edition (1983),  
 /3/ Härdtl, K.H.: Ceramic Sensors Sci.Ceram, 14 (1988), S. 73—88,  
 /4/ Schönauer, U.: Dickschicht-Sauerstoffsensoren auf der Basis keramischer Halbleiter Tech-Mess., 56, 6 (1989), S. 260—263,  
 /5/ Hoshino, K., Peterson, N.L. u. Wiley, C.I.: Diffusion and Point Defects in TiO<sub>2</sub> J.Phys.Chem.Solids, 46, 12 (1985), S. 1397—1411,  
 /6/ Göpel, W.: Solid-State Chemical Sensors: Atomistic Models and Research Trends Sensors and Actuators, 16 (1989), S. 167—193.

## Patentansprüche

1. Anordnung zum Bestimmen eines Gaspartialdruckes eines Bestimmungsgases in einem Gasgemisch (U), bei der
  - a) ein erster Gassensor (G) aus einem ersten Material vorgesehen ist, das in Abhängigkeit des zu bestimmenden Gaspartialdruckes seine elektrische Leitfähigkeit bzw. seinen Ohm'schen Widerstand ändert, so daß am Gassensor (G) ein erstes Meßsignal (S1) zur Bestimmung des Gaspartialdruckes gemessen wird,
  - b) ein zweiter Gassensor (T) aus demselben Material wie der erste Gassensor (G) vorgesehen ist, an dem durch Konstanthaltemittel sichergestellt wird, daß ihn ein Gas mit stets gleichem Gaspartialdruck des Bestimmungsgases umgibt, der sonst den gleichen Umgebungsbedingungen wie der erste Gassensor (G) unterliegt, und an dem ein zweites Meßsignal (S2) gemessen wird,
  - c) sich ein dem zu bestimmenden Gaspartialdruck proportionales Auswertesignal unabhängig von der Temperatur des Gasgemisches dadurch ergibt, daß das zweite Meßsignal (S2) vom ersten Meßsignal (S1) subtrahiert wird.
2. Anordnung nach Anspruch 1, bei der der Sauerstoffpartialdruck eines Gasgemisches (U) bestimmt wird.
3. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Sensormaterial der Gassensoren (G, T) ein Metalloxid ist.
4. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der das Konstanthaltemittel am zweiten Gas-

sensor (T) ein gasdichtetes Gehäuse ist.

5. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das Sensormaterial SrTiO<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> oder CeO<sub>2</sub> ist.
6. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der die Gassensoren (G, T) auf einem Substrat (5) aufgebracht sind.
7. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Aufbringung auf das Substrat durch Sputtern erfolgt.
8. Anordnung nach Anspruch 6, bei der die Aufbringung durch Siebdruck erfolgt.
9. Anordnung nach Anspruch 6, bei der das Substrat (S) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist.
10. Verfahren zur Verwendung der Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Überwachung der Atemfunktion eines Lebewesens, bei dem die durch den Atemvorgang bewirkte periodische Sauerstoffpartialdruckänderung der ausgeatmeten Luft ermittelt wird und Unregelmäßigkeiten der Periode ausgewertet werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

FIG 1

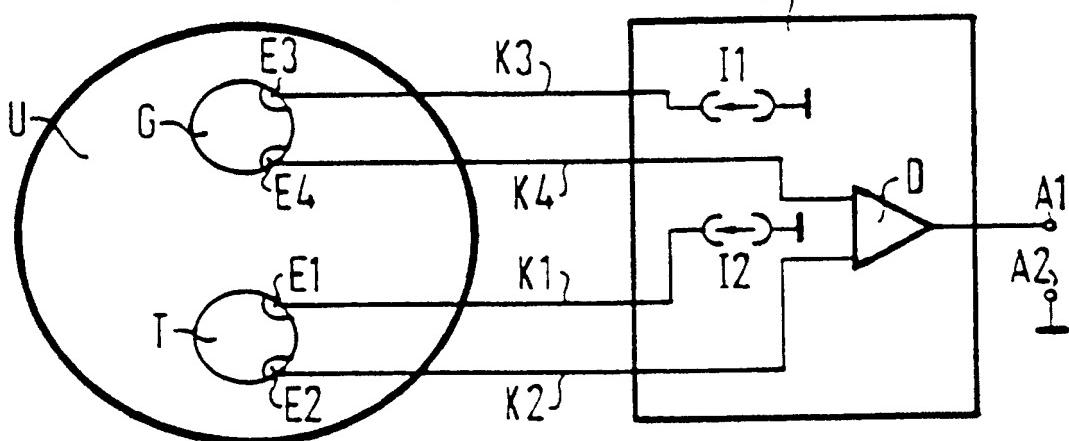


FIG 2

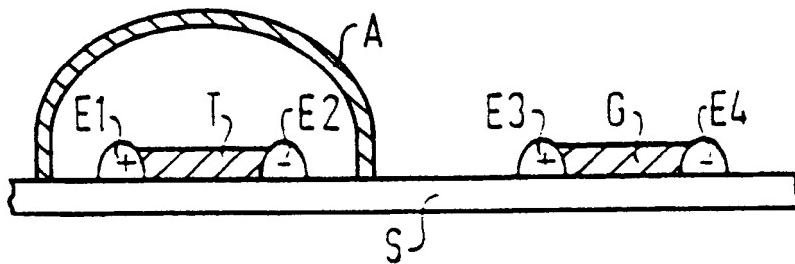


FIG 3

